

Study of a Novel Gas Detecting System Based on Carbon Nanotubes Miniaturization Sensor Array and Stochastic Resonance^{*}

HUI Guohua¹, CHEN Yuquan^{2*}

(1. College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China;
2. College of Biomedical Engineering and Instrument Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A gas detecting system based on carbon nanotubes (CNTs) miniaturization sensor array and non-linear stochastic resonance algorithm was proposed. The sensor array included CNTs anodic sensor and cathodal sensor to reduce the cross-sensitivity. Ethanol, acetone and ammonia detecting experiments were carried out. The sensor array responses were recorded, and the bistable stochastic resonance was utilized to calculate the signal-to-noise ratio (SNR). The gas concentrations and varieties could be determined by SNR parameters, and stochastic resonance method could reduce cross-sensitivity of the detecting system. The detecting system presented good sensitivity, repeatability, and practical value.

Key words: gas sensor; miniaturization sensor; carbon nanotubes; stochastic resonance; signal-to-noise ratio
EEACC: 7320L; 2575

基于碳纳米管微传感器阵列和随机共振的气体检测方法研究^{*}

惠国华¹, 陈裕泉^{2*}

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310035; 2. 浙江大学生物医学工程与仪器科学学院, 杭州 310027)

摘要: 提出了一种基于多壁碳纳米管微传感器阵列和非线性随机共振算法的新型气体检测方法。微传感器阵列包括碳纳米管阳极传感器和碳纳米管阴极传感器以减小检测系统的交叉灵敏度。实验检测了乙醇、丙酮和氨气三种气体, 传感器阵列响应输入随机共振系统进行处理, 结果表明, 信噪比曲线参数能够标定气体浓度和种类, 且随机共振处理方法可以有效的降低系统的交叉灵敏度, 检测系统具有较好的灵敏度和重复性, 具有较好的实用价值。

关键词: 气体传感器; 微传感器; 碳纳米管; 随机共振; 信噪比

中图分类号: TP212.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2010)02-0179-04

碳纳米管传感器近年来成为传感研究领域的热点, 在生物医学、微电子、微机械、环境保护、生物化工等领域崭露头角^[1-8]。2003年, Modi等制作了一种电离型阳极碳纳米管气敏传感器^[9], 发现不同气体具有不同的击穿电压特性, 为电离型碳纳米管气敏传感器奠定了研究的基础。张勇等设计了间距 91 μm 的阴极碳纳米管传感器^[10], 在常温常压条件下将击穿电压降低到 220 V 左右。我们提出了一种气体电离型多壁碳纳米管气体传感器^[11], 在阳极氧化铝模板上以化学气相沉积方法 (CVD) 集成定向多壁碳纳米管薄膜, 采用超声表面处理对多壁碳纳米管薄膜进行表面平整化处理, 制备成传感器电极。电极上定向碳纳米管高

度约在 1.84 μm 。传感器由碳纳米管电极、铝板电极和塑料绝缘薄膜构成三明治结构, 电极间距可以通过调整塑料绝缘薄膜的厚度进行控制。

大多数传感器的输出值通常不只取决于一个参量, 由其它参量变化引起输出值变化的现象称为交叉灵敏度^[12]。交叉灵敏度是气体检测中的不利因素, 许多研究人员提出了评估和消除传感器系统交叉灵敏度的方法, 主要考虑硬件改进和软件处理两个方面。多传感器阵列可以有效的降低检测系统的交叉灵敏度^[13-14]。本文中, 检测系统在硬件上采用多壁碳纳米管气敏传感器阵列, 软件上采用非线性随机共振算法, 降低检测系统的交叉灵敏度, 实现气体的快速检测。

项目来源: 国家自然科学基金资助项目 (3040000461)

收稿日期: 2009-09-18 修改日期: 2009-10-21

1 双稳态随机共振模型

随机共振^[15-20]自被意大利科学家 Benzi 提出以来,在微弱信号检测^[21]、传感技术^[22-23]、机电系统故障检测^[24]等领域崭露头角,通常被描述为信噪比的增强。双稳态随机共振系统包含三个因素:双稳态(或多稳态)系统,输入信号以及噪声源。通常以一个在双稳态势阱中被周期力驱动的过阻尼布朗运动粒子来描述随机共振特性。

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dV(x)}{dx} + a\sin(2\pi f_0 t + \varphi) + \sqrt{2D}\xi(t) \quad (1)$$

$V(x)$ 为非线性对称势函数, $\xi(t)$ 为高斯白噪声,其自相关函数为: $E[\xi(t)\xi(0)] = 2D\delta(t)$, a 是输入信号强度, f_0 是调制信号频率, D 是噪声强度, μ 是一个实参数,

$$V(x) = -\mu x^2/2 + x^4/4 \quad (2)$$

因此,式(1)可以改写为:

$$dx/dt = \mu x - x^3 + a\sin(2\pi f_0 t + \varphi) + \sqrt{2D}\xi(t) \quad (3)$$

目前最普遍的反应随机共振特性的是信噪比,这里我们将信噪比定义为:

$$SNR = 2 \left[\lim_{\Delta\omega \rightarrow 0} \int_{\Omega-\Delta\omega}^{\Omega+\Delta\omega} S(\omega) d\omega \right] / S_N(\Omega) \quad (4)$$

$S(\omega)$ 是信号频谱密度, $S_N(\Omega)$ 是信号频率范围内的噪声强度。

2 传感器系统设计及气体检测实验

2.1 传感器系统设计

传感器结构见图 1(a)、1(b),包括多壁碳纳米管电极、铝板电极和塑料绝缘薄膜。检测系统如图 1(c)所示,包括 500 mL 气室、气体传感器阵列、信号采集记录系统和气源等。

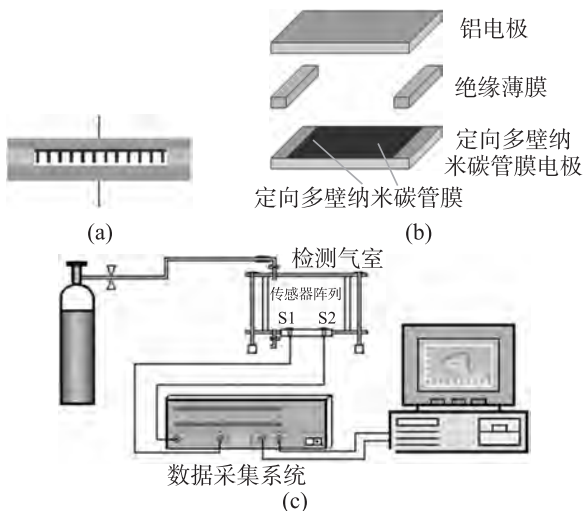


图 1 传感器结构和检测系统示意图

2.2 气体检测实验

实验在 20 ℃,空气相对湿度 70 % 和标准大气压的条件下进行,传感器极间距离固定在 120 μm。以氮气充满气室,首先向气室中注射 2 mL 的乙醇气体,5 min 后逐渐增加传感器极间电压,记录每个传感器的放电电流,实验重复三次并取平均值得到 2 mL/500 mL 浓度乙醇气体的响应。然后向气室内注射入 2 mL 乙醇气体,测得 4 mL/500 mL 浓度乙醇气体的响应。再向气室内注射 2 mL 乙醇气体,实验测得 6 mL/500 mL 浓度乙醇气体的响应。三种浓度乙醇气体的传感器阵列响应见图 2(a)。实验结束后通入氮气 15 min,准备其它气体的检测实验。同样方式,测得三种浓度丙酮和氨气的响应,见图 2(b)、2(c)。

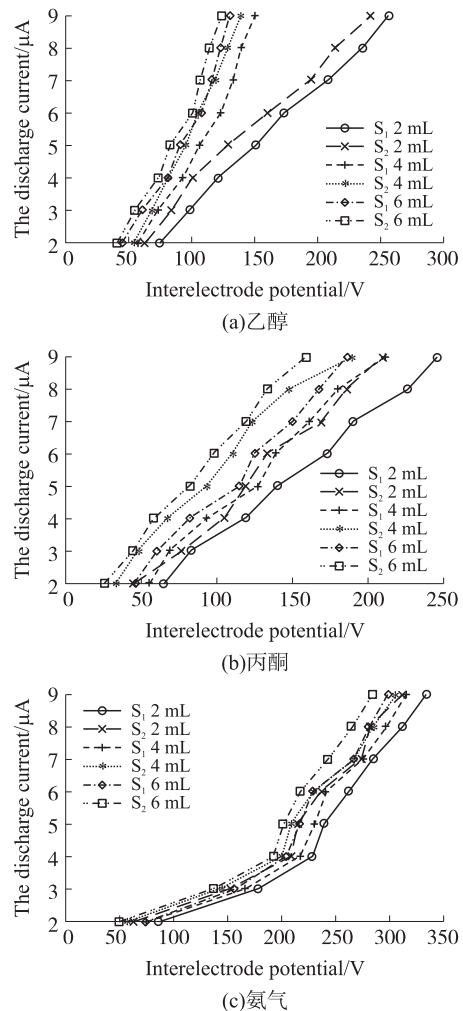


图 2 传感器阵列响应信号

图 2 中可以看出,随着极间电压的上升,三种气体的放电电流均变大。对于每种气体,气体浓度增大,放电电流增大,这是由于直流放电电流跟电子运动有关,气体分子浓度越高,电子撞击气体分子的概率越大,因此越容易被电离产生放电电流。在相同条件下,阴极传感器 S_2 的放电电流比阳极传感器 S_1

大。一个可能的解释是,多壁碳纳米管材料作为阴极使用,由于碳纳米管的场发射性质,电子更容易从阴极表面发射出去,从而使得气体分子被电子撞击被电离的概率增大,从而产生较大的放电电流。

3 基于随机共振算法的气体检测结果

随机共振算法是一种致力于常规方法难以检测到的微弱信号的特征检测,这种方法的一个好处在于并非消除检测系统中的干扰信号,而采用噪声调制目标信号产生共振效应,使有用微弱信号得到增强从而易于检测。Benzi 等提出该理论用来解释地球冰川期周期出现的现象^[15]。将传感器阵列响应输入随机共振模型,调节噪声强度得到响应信号的共振信噪比曲线,如图3所示。

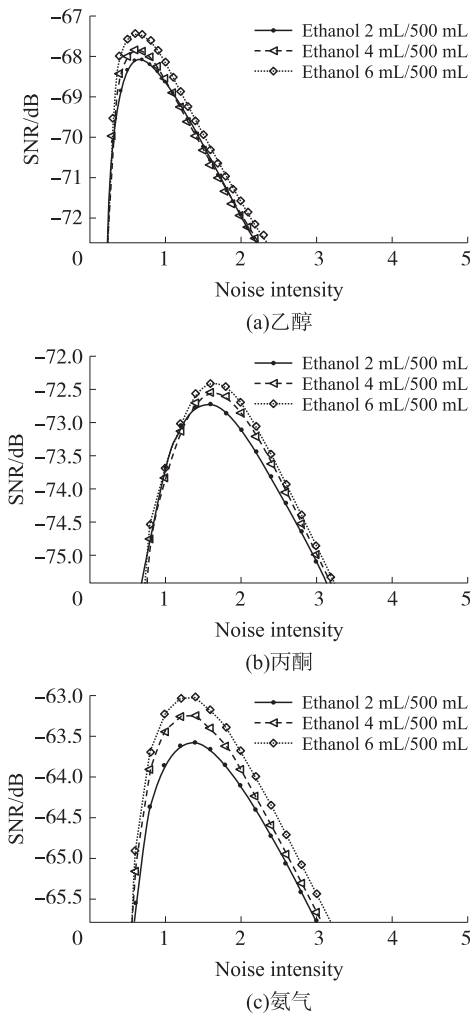


图3 气体检测结果

图3(a)所示三种浓度乙醇气体在噪声强度0.6处达到信噪比极大值,并且浓度越高,信噪比极大值越大,位于 $[-69, -67]$ 区间。丙酮和氨气的情况类似,丙酮的信噪比极大值分布在 $[-73, -72]$ 区间,氨气位于 $[-64, -63]$ 区间。表1给出了每种

浓度气体的信噪比极大值,气体种类可以根据信噪比极大值区间作出判断,同类气体不同浓度可以根据信噪比极大值进行区分。

表1 气体信噪比极大值对比

气体种类	信噪比极大值		
	2 mL/500 mL	4 mL/500 mL	6 mL/500 mL
乙醇	-68.099	-67.844	-67.642
丙酮	-72.727	-72.583	-72.406
氨气	-63.577	-63.257	-63.035

目前人们主要从两个方面降低传感器交叉敏感性:改进、补偿传感器硬件结构法^[25](包括增加传感器数量、增加补偿单元等)和软件处理法^[26-28]。采用软件处理法可以在不涉及硬件改造的情况下提高传感器检测效果,在实际应用中具有更大的灵活性。实验过程中由于温度、湿度等干扰引起的波动对于检测结果有一定的影响,因此我们采用交叉灵敏度检验随机共振数据处理效果。交叉灵敏度引用误差定义为:

$$\gamma_n = (|\Delta\alpha_{\max}|/Y_{FS}) \times 100\% \quad (5)$$

其中 $|\Delta\alpha_{\max}|$ 为参量误差最大值, Y_{FS} 为输出满量程值。分别计算三种气体各组检测数据随机共振处理前后的交叉灵敏度比值 ρ :

$$\rho = \frac{(|\Delta\alpha_{\max前}|/Y_{FS1}) \times 100\%}{(|\Delta\alpha_{\max后}|/Y_{FS2}) \times 100\%} \quad (6)$$

处理前后交叉灵敏度比最低值出现在4 mL/500 mL浓度氨气, $\rho_{\min} = 31$,可见随机共振处理后,交叉灵敏度下降至少为原来的1/31。通常的软件处理法,如神经网络和支持向量机方法均需要一定量实验数据用于样本训练,回归分析方法也需要大量的观察数据以建立回归方程进行检测。而随机共振法在有效的降低系统交叉灵敏度的同时,又可以快速方便的进行气体检测,因此具有优越性。

传感器寿命与其电极表面的碳纳米管膜的损失有关,通常条件下,电极受光照等作用都不容易发生变化,实验检测传感器的响应可保持180 day无明显变化。重现性测试方法:在上述检测条件下,每种浓度的气体重复检测20次,每次记录15组三种浓度丙酮气体的阵列响应,输入随机共振算法得出信噪比极大值计算 $RSD < 5\%$,重现性良好。

4 结语

本文提出了氧化铝模板上集成定向多壁碳纳米管薄膜制备一体化传感器电极并组装成碳纳米管微传感器,以碳纳米管阳极传感器和阴极传感器构

成气体传感器阵列用于气体检测。实验检测了三种浓度的乙醇、丙酮、氨气的传感器阵列响应,以双稳态随机共振算法处理传感器阵列响应。检测结果表明,系统具有较好的灵敏度,随机共振软件处理方法可以有效的降低气体检测交叉灵敏度,不同种类气体信噪比极大值分布于不同的区间,同种气体不同浓度可以根据信噪比极大值进行区分。检测系统易于构建、成本低、使用方便,且具有较好的重复性和实用性。我们将开展一项长期的计划,研究该系统在食品安全检测领域的应用。

参考文献:

- [1] Zhao Yuan-di, Zhang Wei-de, Chen Hong, et al. Direct Electrochemistry of Horseradish Peroxidase at Carbon Nanotube Powder Microelectrode[J]. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 168-172.
- [2] Qing Zhao, Mark D. Frogley, H. Daniel Wagner. Direction Sensitive Strain Mapping with Carbon Nanotubes Sensors[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 147-150.
- [3] Gao M, Dai L, Wallace G G. Glucose Sensors Based on Glucose Oxidase Containing Polypyrrole Aligned Carbon Nanotube Coaxial Nanowire Electrodes[J]. Synthetic Metals, 2003, 137: 1393-1394.
- [4] Wong Y M, Kang W P, Davidson J L, et al. A Novel Microelectronic Gas Sensor Utilizing Carbon Nanotubes for Hydrogen Gas Detection[J]. Sensors and Actuators B, 2003, 93: 327-332.
- [5] Cantalini C, Valentini L, Armentano I, et al. Carbon Nanotubes as New Materials for Gas Sensing Applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1405-1408.
- [6] Jose K Abraham, Biju Philip, Ashwin Witchurch, et al. A Compact Wireless Gas Sensor Using a Carbon Nanotube/PMMA Thin Film Chemiresistor[J]. Smart Materials and Structures, 2004, 13(5): 1045-1049.
- [7] In-Mook Choi, Sam-Yong Woo. Development of Low Pressure Sensor Based on Carbon Nanotube Field Emission[J]. Metrologia, 2006, 43(1): 84-88.
- [8] Ting Zhang, Syed Mubeen, Elena Bekyarova, et al. Poly(m-aminobenzene Sulfonic Acid) Functionalized Single-walled Carbon Nanotubes Based Gas Sensor[J]. Nanotechnology, 2007, 18(16): 165504_1-165504_5.
- [9] Ashish Modi, Nikhil Koratkar, Eric Lass, et al. Miniaturized Gas Ionization Sensors Using Carbon Nanotubes[J]. Nature, 2003, 424(10): 171-174.
- [10] Zhang Y, Liu J H, Liu W H, et al. Study of Gas Sensor with Carbon Nanotube Film on the Substrate of Porous Silicon[C]//IEEE 14th International Vacuum Microelectronics Conference Proceedings, Boston, USA, 2001, 13-14.
- [11] Hui G-H, Wu L-L, Pan M, et al. A Novel Gas-ionization Sensor Based on Aligned Multi-walled Carbon Nanotube[J]. Measurement Science and Technology, 2006, 17: 2799-2805.
- [12] 刘君华. 智能传感器系统[M]. 西安:西安交通大学出版社,1999.
- [13] Vlasov Y, Legin A, et al. Cross-sensitivity Evaluation of Chemical Sensors for Electronic Tongue: Determination of Heavy Metal Ions[J]. Sensors and Actuators B, 1997, 44: 532-537.
- [14] Cranny A W J. Sensor Array Signal Processing for Cross-sensitivity Compensation in Non-specific Organic Semiconductor Gas Sensors[D]. University of Southampton, 1992.
- [15] Benzi R, Sutera A, Vulpiana A. The Mechanism of Stochastic Resonance[J]. Journal of Physics A, 1981, 14: L453-L456.
- [16] Jung P, Hanggi P. Amplification of Small Signals Via Stochastic Resonance[J]. Physical Review A, 1991, 44: 8032-8042.
- [17] Chapeau-Blondeau F. Stochastic Resonance at Phase Noise in Signal Transmission[J]. Physical Review E, 2000, 61: 940-943.
- [18] Wenning G, Obermayer K. Activity Driven Adaptive Stochastic Resonance[J]. Physical Review Letters, 2003, 90: 120602_1-120602_4.
- [19] 林敏,肖艳萍,赵军. 基于小波变换和随机共振的微弱信号检测方法[J]. 传感技术学报,2006,19(3):678-681.
- [20] Gammaitoni L, Hanggi P. Stochastic resonance[J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 71: 223-287.
- [21] Harmer G P, Davis B R, Abbott D. A Review of Stochastic Resonance: Circuits and Measurement[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2002, 51: 299-309.
- [22] 吴莉莉,惠国华,潘敏等. 基于随机共振的纳米碳管气体传感器的研究[J]. 传感技术学报,2006,19(5):2114-2119.
- [23] 吴莉莉,惠国华,郭森等. 基于随机共振的气敏传感器阵列信号的识别研究[J]. 传感技术学报,2009,22(5):664-668.
- [24] 孟庆华. 基于随机共振的驱动桥故障诊断方法研究[J]. 传感技术学报,2007,20(4):870-873.
- [25] 董玉明,张旭萃,路元刚等. 布里渊散射光纤传感器的交叉敏感问题[J]. 光学学报,2007,27(2):197-201.
- [26] 高峰,董海鹰,胡彦奎等. 基于BP神经网络的传感器交叉敏感性抑制[J]. 传感器技术,2005,24(2):22-26.
- [27] 林继鹏,刘君华. 基于小波的支持向量机算法研究[J]. 西安交通大学学报,2005,39(8):816-819.
- [28] 李强,梁莉,刘楨等. 具有温度补偿功能的智能压力传感器系统[J]. 仪器仪表学报,2008,29(9):1934-1937.



惠国华(1980-),辽宁大连人,2008年获浙江大学生物医学工程专业博士学位,师从陈裕泉教授,主要从事传感器技术、信号处理与智能电子仪器领域的研究,已发表论文二十余篇,多为SCI、EI收录,ghui@zjgsu.edu.cn;



陈裕泉(1944-),男,博士生导师,教授.现于浙江大学生物医学工程系任教,主要从事生物传感器及MEMS气敏传感器和人工嗅觉/无损微损检测技术等研究,yqchen@mail.bme.zju.edu.cn.